

(3)

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION OF REFERENCE (3)

Application Number: 046448/1969  
Application Date: June 13, 1969

Convention Priority(ies):

Opening Number:  
Opening Date:

Publication Number: 009468/1973  
Publication Date: March 24, 1973

Applicant(s): E. I. du Pont de Nemours and Company  
Inventor(s): Mortimer Alexander Yukar

International Classification: C08d 7/00  
C08d 5/00  
C08j 1/14

Title of Invention: "A method for modifying  
polychloroprene"

Number of Claim(s): 1

①Int.CI.

C 08 d 7/00  
C 08 d 5/00  
C 08 j 1/14

②日本分類

25(1)B 221  
26(3)A 5  
25(5)H 41

③日本国特許庁

昭48-9468  
特許公報

特許出願公告

昭和48年(1973)3月24日

発明の数 1

(全4頁)

④ポリクロロブレンラテックスの改質法

⑤特 願 昭44-46448

⑥出 願 昭44(1969)6月13日

⑦発明者 モーナー・アレキサンダー・ユ 5  
ーカー

アメリカ合衆国ペンシルベニア州  
19458ベンリン、ボックス  
292

⑧出願人 イ・アイ・デュポン・デ・ニモ  
アス・アンド・カンパニー

アメリカ合衆国デラウェア州ウイ  
ルミントン98マーケット・スト  
リート1007

⑨代理人 弁護士 小田島平吉 外1名

発明の詳細な説明

本発明はポリクロロブレンラテックスの改質方法に関する。

ポリクロロブレンのラテックスはよく知られており、例えば、ジョン・C・カール(John C. Carl)著「ネオブレン・ラテックス」、版権1962年E.I.デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニーに記載されている。ネオブレンはポリクロロブレンを基体とするすべての種類のエラストマーに対する商品名である。このカールの著書には、一般目的用のネオブレンラテックスは、製造されたときの状態として1.2以上のpHを有することと、およびこの比較的高いpHにより表わされるアルカリはネオブレン重合体から放出され微量の塩酸により徐々に中和され、その結果pHが低下することが記載されている。カールによれば、酸-アルカリ反応の結果、ラテックス中の塩の量が徐々に増加し、そしてこのことが時間の経過と共に安定度が徐々に低下する理由の一ととなつていて、空気、攪拌および熱はすべてpHの低下を促進する傾向を示す。

クラト・L・セリグマン、インダストリアル・

アンド・エンジニアリング・ケミストリー、

49卷1709頁1957年。(Kurt L.

Seligman, Industrial and Engineering

Chemistry, 49, 1709, 1957)は

50°Cにおけるラテックスの熟成時間に対する、加硫重合体の引張り強さおよび破壊伸びの変化を検討した。このデータおよび他のデータに基き、従来ネオブレンラテックスはその使用時まででき

れば50°Cより十分低い温度にて貯蔵しなければならないとされていた。

本発明に従えば、新らしく製造された1.1より高いpHを有するポリクロロブレンラテックスを、pHが9.5乃至1.0の範囲に低下するまで60乃至90°Cの範囲の温度で加熱すること、好ましくは約50%固体分を含むラテックスを用いそして上記加熱成によりラテックスをクリーム状にして約60%固体分のものにすることにより、貯蔵安定性が良く且つその性質も例えばポリインシア得られることが見出された。

本発明に用いられる出発物質は広義には、新らしく製造され且つ1.1以上のpHを有するものでれば、この分野において既によく知られている種々の型のポリクロロブレンラテックス(以下において時としてネオブレンラテックスと呼ばれる)の如何なるものであることも出来る。「新らしく製造された」という語はラテックスが貯蔵老化を特徴づけるpHの低下をまだ示し始めていないことを意味する。ラテックスは、必要ならば冷凍により、20°C程度の比較的低温に保つならば、更に長く「新鮮な」状態を保つことが理解されるであろう。このラテックスはこの分野においてすでに公知の方法により製造することが出来、そのいくつかの方法は例えばモーリス・モルトン(Maurice Morton)著「イントロダクション」。

「ラバー・テクノロジー」(\*Introduction to Rubber Technology\*)、原版1959年ライインホールド・パブリシング・コーポレーション(Reinhold Publishing Corporation)、335頁以下に示されている。この著書はまた出発物質として適當な種々の型のネオプレンラテックスを述べている。

ラテックス中の固体分の濃度は、本発明の方法の実施の難易に関して重要ではない。望ましくは、その濃度は比較的高く、一般に50%程度である。<sup>10</sup> 固体分%はしばしば上記のカールの著書に記載されているクリーム化法によりなお更に、約60%まで高められる。クリーム化法を用いる場合、最初にラテックスを加熱熟成させ、その後クリーム化するのが有利であり、その理由はこのように<sup>15</sup> することにより加熱中の凝固物の生成を事実上避け得るからである。

加熱温度は60乃至90℃の範囲内の如何なる温度でもよい。更に高い温度では熟成の制御が困難でラテックスが凝固する危険がある。またより<sup>20</sup> 低い温度では、所要の熟成を達成するのに必要な時間が過度に長くなるであろう。好ましい温度範囲は約70乃至80℃である。

pHの低下は所望の熟成或ラテックスの生成に対する影響である。pHが約1以下に低下した場合、ラテックスは所望の型のフォーム、特にポリイソシアネートで変性されたフォームを与えず、そして約9.5よりも低下する場合には、ラテックスがその意图する用途に先立つてゲル化する危険がある。本発明のラテックスは通常の貯蔵および取扱いに対して十分な安定度を有し、且つそれと同時にその密度の割りに衝撃支持能力の高いエラストマー・フォームを生成する性質を有することを特徴とする。このような予期されざる有用性を示すに到らしめるラテックスの化学的および物理的性質は、通常の化学的および物理的分析からは明らかでなく、むしろ該ラテックスはその製造方法によってのみ完全に特徴づけられ得るものである。

加熱熟成ラテックスをエラストマー・フォームに転化させる方法は、フォームを製造するゴム工業において從来慣用されている方法である。この分野に関する優れた説は上記のモルトンの著書の第18章に見られる。ネオプレンラテックスフ

ォームの製造に関する特別の考察がカールの著書の89頁以下に述べられている。

本発明の加熱熟成ラテックスは、先きに明らかにした如くポリイソシアネートにより変性される場合に特に優れたフォームを与える。ポリイソシアネートは2・4-および2・6-トルエンジソシアネート、4・4'-メチレンービス(フェニルイソシアネート)、メタフェニレンジイソシアネート、4・4'-メチレンービス(シクロヘキシンイソシアネート)、デカメチレンジイソシアネートおよびトルエンジアミン、フェニレンジアミン、4・4'-メチレンービス(シクロヘキサンアミン)、4・4'-メチレンービス(フェニルアミン)、もしくはホルムアルデヒド1モルとアリジン約1.1乃至1.0モルとを組合せることにより生成されるメチレン架橋ポリフェニルポリアミンをホスゲン化して得られる未蒸留ポリイソシアネート、から成る群から選択することが出来る。勿論、特定のラテックスに対してこれらのイソシアネートの1種以上を用いることが出来る。

ラテックス中のポリクロロブレン固体分100部当り、有機ポリイソシアネート約10乃至100重量部を用いることが出来る。フォームを生成する泡立て段階にポリイソシアネートを添加するのが有利である。

本発明は下記の例示のための実施例を参照することにより更によく理解されるであろう。それらの実施例中「ネオプレンラテックスA型」(\*neoprene latex type A\*)はクリーム化段階までは米国特許第2405724号の実施例1の方法に従つて製造され、但しジエタノールアミンは該実施例の0.5部の代りに2.0部を用いた。ラテックスは4.8~5.0%固体分を含みそして新鮮の場合約1.23のpHを有した。

「ネオプレンラテックスB型」(\*neoprene latex type B\*)は米国特許第2405724号の実施例1の方法に従うネオプレンラテックスA型をクリーム化して得られる生成物である。それは5.9~6.0%固体分を含みそして1.23の初期pHおよび3.50 cpsのブルツクフィールド(Brookfield)粘度を有した。

新らしく製造されたネオプレンラテックスB型を入れたガラス製ジャーを70℃の循環空気炉中

5

IC 7 2時間入れ、その間にそのpHは約9.5に低下した。このラテックスをイソシアネート変性ラテックスフォームの製造の試験にかけた。

次の成分を配合してオオブレンラテックスフォームの三種試料をつくつた。

試料番号	密 度 g/cm <sup>3</sup>	(ボンド/立方フィート)	圧縮/たわみ kg/cm <sup>2</sup> (psi)	
			25%	50%
5 1	0.086 (5.34)	0.036 (0.51)	0.079 (1.12)	
8 2	0.082 (5.11)	0.070 (1.0)	0.134 (1.9)	
7.5 3	0.078 (4.9)	0.098 (1.4)	0.176 (2.5)	
2 10				

下記のオオブレンラテックス試料は次の点で異なる。

試 料 番 号	p H
1. 新鮮なラテックス(比較例)	11.3
2. 酸性で酸性にしたラテックス(比較例)	9.7
3. 加熱熟成ラテックス	9.5

各試料に対してフォーム安定剤0.1部および珪沸化カリウム2部を与えるのに十分なゲル化用系を調製した。フォーム安定剤はC-セチル一ペタイン50部、アルキル硫酸ナトリウム界面活性剤40部、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム塩10部および水567部を含む。上記の配合ラテックスを鉛金のむちを用いるホバート・ミキサー(Hobart mixer)により2~3分間泡立てし、そして4~4.5ジイソシアネートジエニルメタン約50重量%を含むポリアリールイソシアネート20部(米国特許第2,683,730号に記載された如く調製)を混入した。1分後上記のゲル化用系を加えそして約1分間混合した。泡を型に注入しそしてゲル化が起る前に平らにした。ゲル化後、フォームを型から出しそして硬化度および121℃(250°F)での乾燥に先立つて室温で熟成させた。フォームは洗浄されなかつた。

加熱熟成ラテックスから製造されたフォームが優れていることは下記の物理的性質から明らかである。

6

実施例 2	熱水が循環するジャケットを取りつけたタンク中にてオオブレンラテックスB型80ガロンを投入した。内部温度は7.5±5°Cに13時間保たれ、その間にpHは1.23の初期値から9.9まで低下した。ラテックスフォームの製造に対しては、加熱熟成ラテックスには実施例1の試料3のラテックスと同等であることが見出された。
20	然しながら、実施例2の熟成方法は工業的製造方法としては不利であると考えられ、その理由はB型オオブレンラテックスが僅めて粘稠でありそしてポンプで送ることが困難であつたからである。また、この高固体分ラテックスの加熱熟成においては、著しい凝固物が攪拌機および装置の他の不連続部分に生成し、その結果材料が損失し且つ装置の洗浄に経費を要する。

実施例 3  
オオブレンラテックスA型7.5ガロンを実施例3のごとき、ジャケット付きタンク中にて搅拌しながら7.5±5°Cに保つた。30時間後pHは1.2.3の初期値から9.9まで低下した。ラテックスの粘度による問題はなく、そして生成した凝固物は僅めて僅かであつた。次に加熱熟成A型ラテックスを米国特許第2,405,724号の実施例1の方法によりクリーミー化した。4.8時間後生成物の固体分含量は59.0%でありそして上記の実施例1の試料3と同様に調製された試験ラテックスフォームは完全に良好なものであつた。  
実施例中炉および熱水ジャケットはラテックスを熟成させるための熱源として用いられたことが理解されるであろう。これらの熱源は勿論慣用のものである。熱感受性物質を加熱するための如何なる装置をも用いることができるが、局部的過熱

を避けるように注意がはらわれる。水蒸気の凝結により起る爆発が許される場合には、水蒸気を直接パッヂに吹き込むことが出来る。

本発明の主な実施態様は次の通りである。

- (1) 新たに製造したpHが1.1より大きいポリクロロブレンラテックスを、そのpHが9.5乃至1.0に低下するまで6.0乃至9.0℃の範囲内の温度において加熱することを特徴とするポリクロロブレンラテックスの改質方法。
- (2) 該加熱を約50%の固体分を含有するラテッジ

クスについて行い、該加熱後のラテックスが約60%の固体分のクリーム状となる上記(1)の方法。

#### ④特許請求の範囲

- 5 1 新たに製造したpHが1.1より大きいポリクロロブレンラテックスを、そのpHが9.5乃至1.0に低下するまで6.0乃至9.0℃の範囲内の温度において加熱することを特徴とするポリクロロブレンラテックスの改質方法。